

**Polymer/carbon nano pipe composite powder and its solid phase shear break up preparation method****Publication number:** CN1410475 (A)**Publication date:** 2003-04-16**Inventor(s):** WANG QI [CN]; XIA HESHENG [CN]; CHEN YINGHONG [CN]**Applicant(s):** UNIV SICHUAN [CN]**Classification:**

**- International:** C08J3/12; C08K5/09; C08L23/00; C08L67/00; C08L69/00; C08J3/12; C08K5/00; C08L23/00; C08L67/00; C08L69/00; (IPC1-7): C08J3/12; C08K5/09; C08L23/00; C08L67/00; C08L69/00

**- European:****Application number:** CN20021013459 20020314**Priority number(s):** CN20021013459 20020314**Also published as:** CN1176142 (C)**Abstract of CN 1410475 (A)**

A polymer/carbon monometre tube composite powder is prepared from granular polymer (average grain size 10 microns-5mm), carbon nanometre tube (0.5-200 nm) and disperser through proportionally mixing in a high-speed stirrer for 5-20 min, and shear-dispersing in a solid-phase shear pulverizing for shear dispersing 1-50 times. It can be used to prepare the plastic, rubber and fibre product with electrically conducting, antistatic, thermally conducting, electromagnetic shielding and microwave absorbing performances.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

C08J 3/12

C08L 23/00 C08L 69/00

C08L 67/00 C08K 5/09

[21] 申请号 02113459.6

[43] 公开日 2003 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1410475A

[22] 申请日 2002.3.14 [21] 申请号 02113459.6

[71] 申请人 四川大学

地址 610065 四川省成都市磨子桥

[72] 发明人 王 琪 夏和生 陈英红 华正坤

[74] 专利代理机构 成都科海专利事务有限责任公  
司

代理人 邓继轩

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 聚合物/碳纳米管复合粉体及其固相  
剪切分散的制备方法

[57] 摘要

聚合物/碳纳米管复合粉体及其固相剪切分散的制备方法,其特点是将起始原料(按重量计)聚合物平均粒径为  $10\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ , 5~300 份,碳纳米管平均粒径为  $0.5\text{nm}\sim 200\text{nm}$ , 0.1~600 份,分散剂 0~10 份在高速搅拌混合器中混合 5~20 分钟后,加入固相剪切粉碎设备中,进行剪切粉碎分散混合 1~50 次,使碳纳米管与聚合物形成结合紧密、分散均匀的复合粉体。该复合粉体通过挤出、注塑或热压成型或者作为一种组分加入到其他树脂混合物中,通过挤出、注塑或热压成型,得到具有导电、抗静电、导热、电磁屏蔽、微波吸收特性的塑料、橡胶和纤维制品。

ISSN 1000-8427

1、聚合物/碳纳米管复合粉体，其特征在于起始原料的配方组分（按重量计）为：

|      |           |
|------|-----------|
| 聚合物  | 5~300 份   |
| 碳纳米管 | 0.1~600 份 |
| 分散剂  | 0~10 份    |

其中聚合物为平均粒径为 100nm~5mm 的聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚醚酮、聚氨酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲醛、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶和/或聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）共聚物至少一种，碳纳米管为平均管径为 0.5-200nm，长度为 200nm-20 $\mu$ m 的单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管至少一种，分散剂为高级脂肪酸、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂，司班，吐温，OP，十六烷基三甲基溴化胺，聚丙烯酸盐和/或聚甲基丙烯酸盐至少一种。

2. 按照权利要求书 1 所述聚合物/碳纳米管复合粉体的固相剪切分散的制备方法，其特征在于：

a: 将平均粒径为 100nm~5mm 的聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚醚酮、聚氨酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲醛、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶和/或聚（丙烯腈-丁二烯-苯乙烯）共聚物 5~300 份，平均管径为 0.5-200nm，长度为 200nm-20 $\mu$ m 的单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管，0.1~600 份，分散剂为高级脂肪酸、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂，司班，吐温，OP，十六烷基三甲基溴化胺，聚丙烯酸盐和/或聚甲基丙烯酸盐，0~10 份，加入高速搅拌混合器中混合 5~20 分钟，转速 50~500rpm；

b: 将上述混合均匀聚合物和碳纳米管和/或分散剂送入固相剪切粉碎设备中，静磨盘外侧面空腔通入循环水，水温 5~40℃，启动固相剪切粉碎设备，控制转速 10~1000 转/分，进行剪切粉碎分散混合 1~50 次，得到聚合物/碳纳米管复合粉体。

3. 按照权利要求书 1 或 2 所述聚合物/碳纳米管复合粉体的用途，其特征在于该复合粉体通过挤出、注塑或热压成型，或者作为一种组分加入到其他树脂混合物中，通过挤出、注塑或热压成型得到具有导电、抗静电、导热、电磁屏蔽、微波吸收特性的塑料、橡胶和纤维制品；或者通过静电喷涂、热浸渍、流化床等方法附着于其它基材上，形成聚合物/碳纳米管复合材料涂层。

## 聚合物/碳纳米管复合粉体及其固相剪切分散的制备方法

### 一、技术领域

本发明涉及聚合物/碳纳米管复合粉体及其固相剪切分散的制备方法

### 二、背景条件

碳纳米管 (CNTs) 自 90 年代初由日本学者 Iijima 发现以来 (Iijima S., *Nature*, 1991,354(7), 56-58), 立即引起科学界及产业界的极大重视, 是近年来国际科学研究的热点。碳纳米管分为多壁碳纳米管 (MWNTs) 和单壁碳纳米管 (SWNTs), 由六元环组成的石墨片层结构卷曲而形成的同心圆筒构成, 随直径和螺旋性的不同, 碳纳米管可呈现金属或半导体特性。碳纳米管具有优异的力学性能, 强度比钢高 100 倍, 比重只有钢的 1/6。此外碳纳米管具有优异的微波吸收特性, 可用于电磁屏蔽或吸波材料等。特别地, 碳纳米管/聚合物复合材料自 Ajayan 等首次报道以来已成为世界科学研究的热点 (Ajayan P.M., Stephan O., Colliex C., Tranth D. *Science*, 1994,265,1212-1215; Calvert P., *Nature*, 1999, 399, 210-211)。碳纳米管与聚合物的复合可以实现组元材料的优势互补或加强, 最经济有效地利用碳纳米管的独特性能, 是碳纳米管稳定化的有效途径。碳纳米管/聚合物复合材料在信息材料、生物医用材料、隐身材料、催化剂、高性能结构材料、多功能材料等方面有着广阔的应用前景, 碳纳米管具有高的长径比和中空的结构, 具有优异的力学性能, 可作为一种超级纤维, 对复合材料起到增强作用。同时由于碳纳米管特殊电性能, 形成的复合材料可具有抗静电、微波吸收和电磁屏蔽等性能。可在以下领域有较好的应用前景: (1) 空间飞行器、雷达、计算室外壳, 信号处理室外壳, (2) 电子部件, (3) 汽车外壳和部件, (4) 纳米智能纤维 等。聚合物/碳纳米管复合材料一般通过溶液、熔融混合以及原位聚合制备, 但由于碳纳米管易于聚集和缠结, 到目前为止, 实验结果与理论预测仍相距甚远。需要解决的关键问题是碳纳米管在聚合物基体中的分散和取向问题。(Thostenson E T, Ren Z, Chou T-W, *Composites Science and Technology*, 2001, 61,1899-1912)

### 三、发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足而提供聚合物/碳纳米管复合粉体及其固相剪切分散的制备方法, 其特点是利用固相力化学反应器对物料施加强大的压力、剪切应力和环向应力, 产生高粉碎效率和优异混合分散功能, 使聚合物和碳纳米管通过摩擦、剪切、破裂、力嵌合和力扩散等过程获得分散稳定性良好的聚合物和碳纳米管复合粉体。

本发明的目的是由以下技术措施实现, 其中所述的原料分数除特殊说明外, 均为重

量份数。

聚合物/碳纳米管复合粉体起始原料的配方组分为：

|      |           |
|------|-----------|
| 聚合物  | 5~300 份   |
| 碳纳米管 | 0.1~600 份 |
| 分散剂  | 0~10 份    |

其中聚合物为平均粒径为 100nm~5mm 的聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚醚酮、聚氨酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲醛、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶和/或聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)共聚物至少一种。碳纳米管为平均管径为 0.5-200nm,长度为 200nm-20 $\mu$ m 的单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管至少一种。分散剂为高级脂肪酸、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂,司班,吐温, OP, 十六烷基三甲基溴化胺,聚丙烯酸盐和/或聚甲基丙烯酸盐至少一种。

聚合物/碳纳米管复合粉体的固相剪切分散的制备方法:

a: 将平均粒径为 100nm~5mm 的聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚醚醚酮、聚氨酯、聚酰胺、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚甲醛、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶和/或聚(丙烯腈-丁二烯-苯乙烯)共聚物 5~300 份,平均管径为 0.5-200nm,长度为 200nm-20 $\mu$ m 的单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管 0.1~600 份,分散剂为高级脂肪酸、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂,司班,吐温, OP, 十六烷基三甲基溴化胺,聚丙烯酸盐和/或聚甲基丙烯酸盐 0~10 份,加入高速搅拌混合器中,混合 5~20 分钟,转速 50~500rpm;

b: 将上述混合均匀聚合物和碳纳米管和/或分散剂送入固相剪切粉碎设备中,静磨盘外侧面空腔通入循环水,水温 5~40 $^{\circ}$ C,启动磨盘型剪切粉碎设备,控制转速 10~1000 转/分,进行剪切粉碎分散混合 1~50 次,得到聚合物/碳纳米管复合粉体。

该复合粉体通过挤出、注塑或热压成型,或者作为一种组分加入到其他树脂混合物中,通过挤出、注塑或热压成型得到具有导电、防静电、导热、电磁屏蔽、微波吸收特性的塑料、橡胶和纤维制品;或者通过静电喷涂、热浸渍、流化床等方法附着于其它基材上,形成聚合物/碳纳米管复合材料涂层。

本发明具有如下优点:

1、本发明利用固相力化学反应器独特的结构及对材料施加强大的剪切应力,粉碎介质(磨盘)与被粉碎材料紧密接触,粉碎效率高;可同时实现聚合物和碳纳米管的细化 and 复合化,形成纳米复合粉体。

2、解决碳纳米管易于聚集和缠结,难以分散的问题。

3、本方法在固态条件下制备聚合物/碳纳米管复合粉体,无需加热或深冷,具有节

能、工艺简单、操作方便、制造成本低、可实现规模化连续生产；是一种环境友好的制备超微粉体的方法。

4、可得到高填充的碳纳米管/聚合物复合材料。

#### 四、具体实施方式

以下通过实施例对本发明进行具体描述，有必要在此指出的是下述实施例只适用于对本发明进行进一步说明，不能理解为对本发明保护范围的限制，该领域的技术熟练人员可以根据上述本发明内容对本发明作出一些非本质的改进和调整。

##### 实施例：

1.将平均粒径为 $\sim 100\mu\text{m}$ 的聚乙烯 300g,与平均管径为 20~40nm,长约 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的碳纳米管 6g,加入高速搅拌器中混合均匀,混合时间 20 分钟,转速 400rpm,其中每搅拌 5 分钟停三分钟,以防止摩擦发热使聚合物软化,粘连。在磨盘型力化学反应器(中国专利 ZL95111258.9)静磨盘外侧面空腔通入循环水,水温 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ,启动磨盘型力化学反应器,控制转速 40~50 转/分。通过加料口,加入由聚乙烯粉体和碳纳米管组成的混合物,进行碾磨粉碎,控制加料速度和磨盘转速,使物料在磨盘中的停留时间在 20~40 秒之间。将前次粉碎后的混合物再次进行磨盘碾磨,收集获得的细粉,重复碾磨 30 次,即得到外观颜色均匀的聚乙烯/碳纳米管复合粉体。将复合粉体通过热压成型得到聚乙烯/碳纳米管复合材料。试验结果表明:同纯聚乙烯相比,拉伸强度提高 $\sim 20\%$ ,冲击强度提高 15~30%,电导率达 $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

2.将平均粒径为 $\sim 50\mu\text{m}$ 聚丙烯 300g 与平均管径为 20~40nm,长约 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 的碳纳米管 6g,加入高速搅拌器中混合均匀,混合时间 20 分钟,转速 400rpm,其中每搅拌 5 分钟停三分钟,以防止摩擦发热使聚合物软化,粘连。静磨盘外侧面空腔通入循环水,水温 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ,启动磨盘型力化学反应器,控制转速 40~50 转/分。通过加料口,加入由聚丙烯粉体和碳纳米管组成的混合物,进行碾磨粉碎,控制加料速度和磨盘转速,使物料在磨盘中的停留时间在 20~40 秒之间。将前次粉碎后的混合物再次进行磨盘碾磨,收集获得的细粉,重复碾磨 20 次,即得到外观颜色均匀的聚丙烯/碳纳米管复合粉体,将复合粉体通过热压成型得到聚丙烯/碳纳米管复合材料。试验结果表明:同纯聚丙烯相比,拉伸强度提高 25%,冲击强度提高 20%,电导率达 $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

3. 将平均粒径为 $\sim 100\mu\text{m}$ 的尼龙 6 300g 与平均管径为 10~20nm,长约 $1\mu\text{m}\sim 5\mu\text{m}$ 的碳纳米管 3g,加入高速搅拌器中混合均匀,混合时间 20 分钟,转速 400rpm,其中每搅拌 5 分钟停三分钟,以防止摩擦发热使聚合物软化,粘连。静磨盘外侧面空腔通入循环水,水温 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ ,启动磨盘型力化学反应器,控制转速 40~50 转/分。通过加料口,加入由尼龙 6 粉体和碳纳米管组成的混合物,进行碾磨粉碎,控制加料速度和磨盘转速,

使物料在磨盘中的停留时间在 20~40 秒之间。将前次粉碎后的混合物再次进行磨盘碾磨，收集获得的细粉，重复碾磨 20 次，即得到外观颜色均匀的尼龙 6 /碳纳米管复合粉体，将复合粉体通过注射成型得到尼龙 6 /碳纳米管复合材料。试验结果表明：同纯尼龙 6 相比，拉伸强度提高 30%，冲击强度提高 25%，电导率达  $10^{-6}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

4.将平均粒径为 2~4mm 聚氨酯弹性体在磨盘型力化学反应器碾磨 4 次，使其形状扁平化并形成比表面增大的薄片。将获得的聚氨酯薄片 400g 与平均管径为 20~40nm，长约  $1\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$  的碳纳米管 20g，司班-80 2g 置于高速搅拌混合器混合均匀，混合时间 30 分钟，转速 400rpm，每搅拌 5 分钟停三分钟，以防止摩擦发热使聚合物软化，粘连。静磨盘外侧面空腔通入循环水，水温 18~23℃，启动磨盘型力化学反应器，控制转速 40~50 转 / 分。通过加料口加入由聚氨酯薄片、碳纳米管和司班 80 组成的混合物，进行磨盘碾磨粉碎，控制加料速度和磨盘转速，使物料在磨盘中的停留时间在 20~40 秒之间。将得到的粉末重复碾磨 50 次，即获得聚氨酯/碳纳米管复合粉体，将复合粉体通过热压成型得到导电聚氨酯/碳纳米管复合材料。试验结果表明：同纯聚氨酯相比，拉伸强度提高 25%，冲击强度提高 15%，电导率达  $10^{-2}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，热稳定提高~20℃。

5.将平均粒径为~100  $\mu\text{m}$  的聚碳酸酯 300g 与平均管径为 10~20nm，长约  $1\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$  的碳纳米管 9g，加入高速搅拌器中混合均匀，混合时间 20 分钟，转速 400rpm，其中每搅拌 5 分钟停三分钟，以防止摩擦发热使聚合物软化，粘连。静磨盘外侧面空腔通入循环水，水温 15~20℃，启动磨盘型力化学反应器，控制转速 40~50 转 / 分。通过加料口，加入由聚碳酸酯粉体和碳纳米管组成的混合物，进行碾磨粉碎，控制加料速度和磨盘转速，使物料在磨盘中的停留时间在 20~40 秒之间。将前次粉碎后的混合物再次进行磨盘碾磨，收集获得的细粉，重复碾磨 20 次，即得到外观颜色均匀的聚碳酸酯 /碳纳米管复合粉体，将复合粉体通过注射成型得到聚碳酸酯/碳纳米管复合材料。试验结果表明：同聚碳酸酯相比，拉伸强度提高 20%，冲击强度提高 20%，电导率达  $10^{-4}\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。